



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of: )  
CIPRIAN et al. ) Applications  
)  
Serial No. 10/765,988 )  
Filed: January 29, 2004 )  
For: DECOLORATION AND COLOR STABILIZATION OF TEDA SOLUTION

CLAIM TO PRIORITY

Hon. Commissioner for Patents  
and Trademarks  
Arlington, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in Germany under the International (Paris) Convention for the Protection of Industrial Property (Stockholm Act July 14, 1967) is hereby requested and the right of priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed.

Germany: 103 03 696.2

Filed : January 30, 2003

A certified copy of the priority document is attached.

Respectfully submitted,

KEIL & WEINKAUF

Herbert B. Keil  
Reg. No. 18,967

1350 Connecticut Avenue, N.W.  
Washington, D.C. 20036  
(202) 659-0100

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 03 696.2  
Anmeldetag: 30. Januar 2003  
Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,  
67056 Ludwigshafen/DE  
Bezeichnung: Entfärbung und Farbstabilisierung von  
TEDA-Lösung  
IPC: C 07 C 209/84

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 29. Januar 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Hintermeier".

Hintermeier

BASF Aktiengesellschaft

30. Januar 2003  
B02/0318 IB/HN/arw/vo

5

### **Entfärbung und Farbstabilisierung von TEDA-Lösung**

10

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem Triethylendiamin (TEDA). Dabei wird TEDA verdampft, dieses in dampfförmiger Form in ein flüssiges Lösungsmittel aus der Gruppe der mehrwertigen Alkohole und Ethern davon eingeleitet und die erhaltene Lösung mit einem Adsorbens aus der Gruppe der Aktivkohlen und basischen Anionentauscher in Kontakt gebracht. Die erhaltene TEDA-Lösung ist farbzahrlarm und kann als solche in den üblichen Anwendungen ohne weitere Reinigung eingesetzt werden.

15 TEDA ist ein bedeutender Katalysator für die Herstellung von Polyurethanschäumen.

20 TEDA liegt bei Raumtemperatur als Feststoff vor. Zu seiner Herstellung und auch Reinigung sind verschiedene Verfahren bekannt, u.a. diejenigen, die in den nachfolgend genannten Druckschriften offenbart sind:

25 DT-A 24 42 929; US 3,297,701; DE-A 36 34 258; DE-A 17 45 627; DE-A 37 18 395; EP-A 111 928; EP-A 382 055; EP-A 842 935, EP-A 842 936; EP-A 831 096; EP-A 952 152 und US 5,741,906.

30 Die bisher bekannten Verfahren der Herstellung von TEDA führen zu Bildung von Produktgemischen, die neben TEDA noch Wasser, Nebenprodukte wie Piperazin und hochmolekulare Verbindungen sowie das gegebenenfalls bei der Umsetzung eingesetzte Lösungsmittel enthalten. TEDA wird aus diesen Gemischen gewöhnlich durch

diskontinuierliche oder kontinuierliche Destillation oder Rektifikation abgetrennt und meist in einem anschließenden Schritt durch Kristallisieren oder Umkristallisieren gereinigt.

- 5 TEDA kann ohne Eintreten von Qualitätsverschlechterung, insbesondere der Farbe und Farbstabilität, des Geruchs und der Reinheit, lediglich unter vergleichsweise hohem Aufwand gereinigt bzw. gehandhabt werden.

Für die bekannten, üblichen Anwendungen wird generell ein sehr reines, geruchsloses und  
10 reinweißes TEDA gefordert. Die nachfolgend genannten Anmeldungen offenbaren Verfahren, die eine entsprechende TEDA-Qualität liefern sollen:

DT-A 26 11 069; DE-A 28 49 993 und JP-A 49 048 609.

- 15 Nachteilig an diesen Verfahren ist, daß sie das TEDA nicht in der gewünschten Qualität liefern.

Die Patentanmeldung EP-A 1 070 717 der Anmelderin betrifft ein Verfahren zur Herstellung von reinem TEDA, bei dem man TEDA verdampft und das dampfförmige  
20 TEDA in ein flüssiges Lösungsmittel einleitet sowie das TEDA aus dieser Lösung auskristallisiert.

Die EP-A 1 223 172 der Anmelderin beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer Lösung von reinem TEDA, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man TEDA aus einer  
25 Mischung enthaltend ein Lösungsmittel oder ein Verdünnungsmittel, das bei Normaldruck einen Siedepunkt im Bereich von 175 bis 250°C aufweist, verdampft und das dampfförmige TEDA in ein flüssiges Lösungsmittel einleitet. Durch anschließendes Auskristallisieren des TEDA aus der so erhaltenen Lösung wird reines TEDA hoher Qualität erhalten.

- 30 Mit den Verfahren nach den beiden vorstehend genannten Patentanmeldungen der Anmelderin läßt sich ein TEDA von vorzüglicher Reinheit und Qualität erhalten. Der letzte

Verfahrensschritt, also die Kristallisation des TEDA aus der nach dem Quench erhaltenen Lösung, ist in einigen Fällen unumgänglich, beispielsweise dann, wenn TEDA in sehr hoher Qualität und Reinheit gewünscht wird. Soll ein solches TEDA in fester Form vorliegen, ist dieser Kristallisationsschritt oder zumindest ein Isolieren des TEDA aus der

- 5 Lösung ein obligatorischer Verfahrensschritt und nicht weiter störend. Jedoch wird TEDA häufig in Form einer Lösung in entsprechenden Anwendungen eingesetzt. Dazu muß das zuvor aus einer Lösung auskristallisierte TEDA wieder aufgelöst werden.

Als Lösungsmittel für den TEDA-Quench eignen sich eine Vielzahl organischer

- 10 Lösungsmittel. Beispiele umfassen aliphatische, cyclische oder acyclische Kohlenwasserstoffe, insbesondere cyclische und acyclische, verzweigte oder unverzweigte Alkane oder Alkangemische, beispielsweise n-Pentan, i-Pentan, Cyclopentan, Hexan,

Cyclohexan, Heptan, Octan und Petrolether, chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere chlorierte Alkane, beispielsweise Dichlormethan, Trichlormethan, aromatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Benzol, Toluol und Xylole, chlorierte

15 aromatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Chlorbenzol, Alkohole, beispielsweise Methanol, Ethanol, Ethylenglykol, 1,4-Butandiol und Polyetheralkohole, insbesondere Polyalkylenglykole, beispielsweise Diethylenglykol und Dipropylenglykol, Ketone, insbesondere aliphatische Ketone, beispielsweise Aceton, Methylethylketon und

- 20 Diethylketon, aliphatische Carbonsäureester, beispielsweise Essigsäuremethylester und Essigsäureethylester, aliphatische Nitrile, beispielsweise Acetonitril und Propionitril, Ether, beispielsweise Dioxan, THF, Diethylether und Ethylenglycoldimethylether sowie Gemische der vorstehend aufgeführten Lösungsmittel.

- 25 Als Lösungsmittel für den TEDA-Quench wird vorzugsweise ein aliphatischer Kohlenwasserstoff oder ein Polyalkylenglykol, insbesondere ein gesättigter cyclischer oder acyclischer, aliphatischer Kohlenwasserstoff mit 5 bis 8 C-Atomen, beispielsweise Pentan, Hexan, Cyclohexan, Heptan, Monoethylenglykol, Dipropylenglykol, oder 1,4-Butandiol verwendet. Die optionale Kristallisation des reinen TEDA aus der erfindungsgemäß

- 30 hergestellten TEDA-Lösung kann nach dem dem Fachmann bekannten Verfahren erfolgen. Die durch eine nachfolgende mehrstufige, vorzugsweise einstufige Kristallisation erhaltenen TEDA-Kristalle sind hochrein.

Bei den Anwendungen, in denen TEDA in Form einer Lösung eingesetzt wird, beispielsweise als Katalysator bei der Polyurethan-Herstellung, wird als bevorzugtes Lösungsmittel ein mehrwertiger Alkohol oder ein Ether eingesetzt. Bevorzugte  
5 Lösungsmittel aus dieser Gruppe sind Dipropylenglykol (DPG), 1,4-Butandiol (BDO) und Monoethylenglykol (MEG).

Wenn eines der vorstehend genannten Lösungsmittel eingesetzt wird, kann - bei hohen Anforderungen an die Farblosigkeit und Reinheit - das gasförmige TEDA nicht direkt in dieses gequencht werden, da die dabei entstehende Lösung störende farbzahlgebende Komponenten enthält und zudem in vielen Fällen bei der Lagerung noch weiter nachdunkelt. Aus diesem Grund wird, wie vorstehend beschrieben, das TEDA nach dem Quench auskristallisiert und dann erneut in dem gewünschten Alkohol oder Ether aufgelöst. Bei hohen Anforderungen an die Reinheit wird dabei für den Quench 10 vorzugsweise ein niederer aliphatischer Kohlenwasserstoff wie Pentan, Hexan, Cyclohexan oder Heptan verwendet. Nach dem Quench wird mit diesen Lösungsmitteln häufig eine TEDA-Lösung erhalten, die sich bereits aufgrund des eingesetzten Lösungsmittels nicht für die gewünschten Anwendungen eignet, weiterhin sind die erhaltenen Farbzahlen nicht niedrig genug für hohe Anforderungen.

Aus diesem Grund muß das TEDA wieder aus den erhaltenen Lösungen auskristallisiert und danach in dem geeigneten Lösungsmittel aufgelöst werden. Es ist einsichtig, daß bereits aufgrund der vielen dabei durchzuführenden Verfahrensschritte erwünscht ist, über ein einfaches Verfahren zur Herstellung von TEDA-Lösungen für Anwendungen wie die  
25 Polyurethan-Herstellung zu verfügen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von TEDA-Lösungen in Alkoholen und/oder Ethern zur Verfügung zu stellen, das die vielen Verfahrensschritte nach dem Stand der Technik vermeidet. Vorzugsweise sollen die  
30 Lösungsmittel ausgewählt sein aus der Gruppe DPG, BDO und MEG. Insbesondere soll es das Verfahren ermöglichen, durch direkten Quench in das gewünschte Lösungsmittel eine

farbzahlarme, den Anforderungen genügende TEDA-Lösung mit hoher Lagerstabilität zu erhalten.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von TEDA-Lösungen  
5      enthaltend ein Lösungsmittel aus der Gruppe der mehrwertigen Alkohole und Ether von  
mehrwertigen Alkoholen, umfassend

- a)      Einleiten von gasförmigem TEDA in das Lösungsmittel
- 10     b)      Behandeln der Lösung mit einem oder mehreren geeigneten Adsorbentien.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der mehrwertige  
Alkohol bzw. der Ether ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus DPG, BDO und MEG.  
Weiterhin bevorzugt ist es, wenn die TEDA-Lösung nach dem Kontakt mit den  
15     Adsorbentien von diesen abgetrennt wird.

Es wurde gefunden, daß eine TEDA-Lösung in den genannten Lösungsmitteln von hoher  
Reinheit erhalten wird, wenn nach dem Verdampfen und Einleiten des TEDA in das  
Lösungsmittel (TEDA-Quench) die erhaltene Lösung mit einem geeigneten Adsorbens in  
20     Kontakt gebracht wird.

Bei den bisher bekannten Verfahren zur Gewinnung von reinem TEDA durch TEDA-  
Quench wurde das rohe TEDA verdampft, generell destilliert. Das nach dem Quench  
erhaltene TEDA wies noch Verunreinigungen auf, die eine Kristallisation des TEDA aus  
25     der erhaltenen Lösung notwendig machten.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren dagegen wird nach dem Quench und der  
Behandlung mit Adsorbentien eine Lösung erhalten, die ein TEDA hoher Reinheit enthält  
und die generell direkt eingesetzt werden kann, beispielsweise als Katalysator bei der  
30     Polyurethan-Herstellung. Natürlich kann aus der nach dem Quench erhaltenen Lösung das  
TEDA auch in Substanz nach Kristallisation isoliert werden, wobei jedoch nicht die  
erfindungsgemäßen Vorteile der wenigen durchzuführenden Verfahrensschritte erreicht

werden. Das auf diese Weise zugängliche TEDA weist dann eine hohe Reinheit auf. Es werden derart Reinheitsgrade von > 95 %, vorzugsweise > 99 %, insbesondere > 99,8 %, erreicht.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren wird bis zum Quenchvorgang so durchgeführt, wie es in den Anmeldungen EP-A 1 070 717 und EP-A 1 223 172 der Anmelderin beschrieben wird. Die in den genannten Anmeldungen beschriebenen Verfahrensschritte der Reinigung von TEDA durch Verdampfen und Quenching sind ein integraler Bestandteil des Verfahrens nach der vorliegenden Anmeldung und durch Bezugnahme in diese eingeschlossen. Die  
10 Verfahren werden nachfolgend noch einmal kurz dargestellt.

Durch das Einleiten des dampfförmigen TEDA in ein flüssiges Lösungsmittel (TEDA-Quench) wird die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten, die zur Qualitätsminderung führen, entscheidend verringert.

- 15 Das Einleiten des dampfförmigen TEDA in das flüssige Lösungsmittel erfolgt in einem Quench-Apparat, vorzugsweise einem Fallfilmkondensator (Dünnschicht-, Rieselfilm- oder Fallstromkondensator) oder in einem Düsenapparat. Dabei kann das dampfförmige TEDA im Gleich- oder im Gegenstrom mit dem flüssigen Lösungsmittel geführt werden.
- 20 Vorteilhaft ist die Einleitung des dampfförmigen TEDA von oben in den Quenchapparat. Weiterhin vorteilhaft ist die tangentielle Zufuhr des flüssigen Lösungsmittels am Kopf des Fallfilmkondensators oder die Zufuhr des flüssigen Lösungsmittels durch eine oder mehrere Düsen, um eine vollständige Benetzung der Innenwand des Quenchapparates zu erreichen.
- 25 Die Menge des verwendeten Lösungsmittels wird nach Zweckmäßigkeitsgesichtspunkten ausgewählt. Im allgemeinen wird so verfahren, daß, je nach Art des Lösungsmittels, Lösungen mit einem TEDA-Gehalt von ca. 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%, erhalten werden.

Im allgemeinen wird die Temperatur im TEDA-Quench durch Temperieren des eingesetzten Lösungsmittels und/oder des Quenchapparates auf 20 bis 100°C, vorzugsweise 30 bis 60°C, eingestellt.

5 Der Absolutdruck im TEDA-Quench beträgt im allgemeinen 0,5 bis 1,5 bar.

Wird bei der Reinigung des TEDA dieses entsprechend der EP-A 1 223 172 aus einer Mischung mit einem Lösungs- oder Verdünnungsmittel verdampft, weist das Lösungs- oder Verdünnungsmittel vorzugsweise bei Normaldruck einen Siedepunkt von 180 bis 10 250°C, mehr bevorzugt von 180 bis 230°C, insbesondere von 190 bis 210°C auf.

Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel, das die Mischung enthält, aus der das TEDA verdampft wird, eignen sich besonders inerte

15 - polare aprotische Lösungsmittel beispielsweise Alkyl-2-pyrrolidone, beispielsweise N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), 1-Ethyl-2-pyrrolidon, 1,5-Dimethyl-2-pyrrolidon, 1-Isopropyl-2-pyrrolidon, Ether, beispielsweise Diethylenglykoldiethylether, Triethylenglykoldimethylether und Triethylenglykoldiethylether, Ketone, beispielsweise Acetophenon und Propiophenon, Lactone, beispielsweise  $\gamma$ -Butyrolacton, Sulfoxide, beispielsweise Dimethylsulfoxid, Carbonsäureester, beispielsweise Fumarsäuredimethylester, Nitrile, beispielsweise Benzonitril, und Harnstoffe, beispielsweise 1,3-Dimethyl-imidazolidin-2-on (DMEU) und Tetramethylharnstoff,

25 - cyclische oder acyclische Kohlenwasserstoffe, insbesondere gesättigte cyclische oder acyclische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Undecan, Dodecan, cis-Dekalin und trans-Decalin,

30 - chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe beispielsweise 1-Chloroctan und 1,1-Dichloroctan,

- aromatische Kohlenwasserstoffe, Nitroaromaten und Phenole, beispielsweise Naphthalin, n-Butylbenzol, Phenol, Kresol, Nitrobenzol und Nitrophenol,
- chlorierte aromatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise 1,2-Dichlorbenzol,  
5 Benzylchlorid, 1,2,3,4-Tetramethylbenzol und 1,2,3,5-Tetramethylbenzol,
- Alkohole, beispielsweise Benzylalkohol, 2-Ethylhexanol, 1-Octanol, i-Decanol,  
1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,2-  
10 Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 2,3-Butandiol,  
1,4-Butandiol, Neopentylglykol, Diethylenglykolmonomethylether und  
Dipropylenglykol,
- primäre, sekundäre und tertiäre Amine, beispielsweise Tri-n-Butylamin,  
Benzylamin, Anilin, N-Ethylanilin, N,N-Dimethylanilin und N,N-Diethylanilin,  
15
- N-Alkylamide, beispielsweise N-Methylformamid und N-Methylacetamid

und deren Gemische.

20 Besonders bevorzugt sind polare aprotische Lösungs- oder Verdünnungsmittel mit einem  $E^N_T$ -Wert von 0,1 bis 0,6, besonders von 0,2 bis 0,5, insbesondere von 0,3 bis 0,45.

(Zur Definition des  $E^N_T$ -Wertes siehe Ch. Reichardt, Solvents and solvent effects in organic chemistry, 2. Auflage, VCH 1988).

25 Ganz besonders bevorzugte Lösungsmittel sind NMP und Ethylenglykol.

Das Lösungs- oder Verdünnungsmittel kann im einmaligen Durchlauf oder als Kreislauflösung eingesetzt werden.

30 Die Menge des verwendeten Lösungs- oder Verdünnungsmittel wird nach Zweckmäßigkeitsgesichtspunkten ausgewählt. Im allgemeinen wird so verfahren, dass je

nach Art des Lösungs- oder Verdünnungsmittels Lösungen oder Mischungen mit einem TEDA-Gehalt von ca. 1 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 70 Gew.-%, erhalten werden.

- Das Verdampfen des TEDA, optionsweise aus einer Mischung von diesem mit einem  
5 Lösungs- oder Verdünnungsmittel kann nach dem dem Fachmann geläufigen Verfahren und Bedingungen erfolgen, z.B. in einer Destillations- oder Rektifikationsapparatur, wobei das TEDA gegebenenfalls zusammen mit dem Lösungs- oder Verdünnungsmittel vorgelegt wird.
- 10 Das zu reinigende TEDA kann nach bekannten Verfahren, z.B. durch Umsetzung von Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Ethylen diamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Piperazin, N-(2-Hydroxyethyl)-piperazin, N,N'-Bis(2-Hydroxyethyl)-piperazin, N-(2-Aminoethyl)-piperazin, N,N'-Bis(2-Aminoethyl)-piperazin, Morpholin oder Mischungen hiervon an einem Katalysator, beispielsweise Metallpyrophosphate,  
15 Metallphosphate, beispielsweise Erdalkalimonohydrogenphosphat, Zeolithe, Zirkonium-phosphate,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , phosphorhaltiges  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{ZrO}_2$  bei erhöhter Temperatur, im allgemeinen 250 bis 450°C, erhalten werden. Üblicherweise beträgt hierbei der Druck 0,1 bis 50, insbesondere 0,1 bis 5 bar. Optional kann die Umsetzung in Gegenwart eines inerten polaren aprotischen Lösungsmittels, wie N-Alkylpyrrolidonen, beispielsweise N-Methylpyrrolidon, Dioxan, THF, Dialkylformamiden, beispielsweise Dimethylformamid, Dialkylacetamiden, beispielsweise Dimethylacetamid und eines inerten Träergases beispielweise  $\text{N}_2$  oder Ar durchgeführt werden.  
20

- Optionsweise kann das TEDA auskristallisiert und durch Fest-Flüssig-Trennung abgetrennt  
25 werden.

- Im Unterschied zu den genannten Verfahren wird der Quench erfindungsgemäß in einem Lösungsmittel durchgeführt, das ausgewählt ist aus der Gruppe der mehrwertigen Alkohole und Ethern dieser Alkohole. Beispiele für derartige Alkohole umfassen Ehandiol, 1,2-  
30 Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Glycerin, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Trimethylolpropan.

Bei den Ethern der mehrwertigen Alkohole können sämtliche Hydroxylgruppen verethert sein, es ist aber auch möglich, daß nicht sämtliche Hydroxylgruppen verethert sind, beispielsweise können Monoester vorliegen. Die Ether der mehrwertigen Alkohole sind im  
5 Allgemeinen von niederen einwertigen Alkoholen abgeleitet, vorzugsweise Methanol oder Ethanol, insbesondere Methanol

Die meist bevorzugten Lösungsmittel für den TEDA-Quench sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Monoethylenglykol (MEG), Dipropylenglykol (DPG) und Butandiol  
10 (BDO).

Die nach dem Quench erhaltene Lösung enthält in den meisten Fällen farbzahlggebende Komponenten sowie störende Geruchsstoffe und kann bereits aus diesem Grund bei den meisten Anwendungen, insbesondere der Polyurethan-Herstellung, nicht direkt eingesetzt werden. Weiterhin ist auch ein Nachdunkeln der Lösung bei der Lagerung zu beobachten, durch die sich die Qualität der TEDA-Lösung weiter verschlechtert. Durch das Verfahren nach der vorliegenden Erfindung wird es ermöglicht, die farbzahlggebenden wie auch die geruchsbildenden Komponenten zu entfernen und die Lösung so zu stabilisieren, daß ein Nachdunkeln nicht oder nur untergeordnet eintritt.

20 Dies wird erfindungsgemäß erreicht durch den Kontakt mit einem oder mehreren geeigneten Adsorbentien. Die Adsorbentien sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der basischen Anionenaustauscher und Aktivkohlen.

25 Insbesondere sind die Adsorbentien ausgewählt aus der Gruppe der stark basischen Anionenaustauscher und Aktivkohlen, die für den Einsatz in der Flüssigphase geeignet sind.

30 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet "stark basischer Anionenaustauscher" einen Ionenaustauscher, der funktionelle Gruppen enthält, vorzugsweise  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  oder  $\text{SO}_4^-$ .

Werden Aktivkohlen eingesetzt, können diese in Form von Pulverkohlen oder Kornkohlen vorliegen.

Bevorzugte Aktivkohlen sollten eine spezifische Oberfläche von 400 bis 3000 m<sup>2</sup>/g,  
5 insbesondere 700 bis 1500 m<sup>2</sup>/g, aufweisen.

Beispiele für geeignete Aktivkohlequalitäten sind die unter den nachfolgend genannten Handelsnamen Vertriebenen:

10 Carbo Tech PAK 1220, Herkunft Carbo Tech,  
Chemviron CAL, Herkunft Chemviron,  
CPG LF 1240, Herkunft Chemviron,  
F300, F400, Herkunft Chemviron.

15 Beispiele für geeignete basische Anionenaustauscher sind diejenigen, die unter den folgenden Handelsnamen vertrieben werden:

Ambersep 900 OH, (Herkunft Rohm & Haas), MonoPlus M500, MonoPlus MP500,  
20 MonoPlus MP62, MonoPlus MP64, MonoPlus M600, MonoPlus M610 (Herkunft jeweils Bayer AG), Amberjet 4200, Amberlite IRA404, (Herkunft jeweils Rohm & Haas).

Es kann eine einzige Aktivkohle bzw. Aktivkohlequalität oder eine Kombination von zwei oder mehreren Aktivkohlen bzw. -qualitäten eingesetzt werden. Ebenso kann ein einziger basischer Anionenaustauscher oder eine Kombination von basischen Anionenaustauschern  
25 eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine Kombination aus mindestens einer Aktivkohle und mindestens einem basischen Anionenaustauscher eingesetzt. Es hat sich gezeigt, daß dadurch eine verbesserte Entfärbungsleistung erreicht wird. Die Aktivkohle und der basische Anionenaustauscher können gemeinsam oder in beliebiger Reihenfolge nacheinander zugegeben werden. Vorzugsweise erfolgt eine gemeinsame Zugabe der Adsorbentien, oder die Aktivkohle wird vor dem

Anionenaustauscher zugegeben. Es ist insbesondere bevorzugt, die Aktivkohle vor dem Anionenaustauscher zuzugeben.

Ein Vorteil des gemeinsamen Einsatzes von Aktivkohle und basischem  
5 Anionenaustauscher liegt darin, daß nicht nur die Farbzahlen der jeweiligen Charge deutlich abgesenkt werden, sondern auch darin, daß die Farbzahlstabilität bei der Lagerung erhöht wird.

Die Temperatur, bei der das erfindungsgemäße Behandeln der TEDA-Lösung mit den  
10 Adsorbentien durchgeführt wird, liegt bei Werten von 10 bis 90°C, vorzugsweise 20 bis 80°C, insbesondere 30 bis 70°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann durchgeführt werden, indem das Adsorbens/die  
Adsorbentien zu der jeweiligen Charge gegeben und die TEDA-Lösungen und die  
15 Adsorbentien innig miteinander in Kontakt gebracht werden, beispielsweise durch Rühren oder Schütteln. Danach wird das Adsorbens vorzugsweise abgetrennt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die  
Adsorbentien in Form eines Festbettes angebracht und die zu entfärbende Lösung über das  
20 Festbett geleitet. Die Adsorbentien können auch in Form eines Schmelz- oder Wirbelbettes angeordnet sein.

Die Durchführung des Verfahrens kann kontinuierlich, semikontinuierlich oder  
diskontinuierlich erfolgen. Die bevorzugte kontinuierliche Ausführung ist die in Festbetten  
25 mit Karussell-Anordnung, insbesondere mit Regeneration. Die bevorzugte semi-kontinuierliche Ausführungsform ist die in zwei im Wechsel betriebenen Festbetten.  
Diskontinuierlich wird das Verfahren vorzugsweise in einem Festbett mit allen Schritten nacheinander betrieben.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird verbrauchtes Adsorbens regeneriert, wodurch ein erneutes Verwenden bzw. Rückführen in den Prozeß möglich ist. Das Regenerieren sowohl der Aktivkohle als auch des basischen

Anionenaustauschers ist mit starken Mineralsäuren und starken Alkalilaugen möglich. Beispiele sind HCl in unterschiedlichen Konzentrationen, beispielsweise 5- und 10%ig, sowie starke Alkalilaugen, beispielsweise NaOH und KOH, in unterschiedlichen Konzentrationen, beispielsweise 5- und 10%ig. Das Regenerieren der Adsorbentien kann  
5 kontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

Die Erfindung wird nun in den nachfolgenden Beispielen erläutert.

Beispiel 1

10 Es wurde eine 33%ige Lösung von TEDA in Dipropylenglykol, die durch Quench erhalten worden war und eine Farbzahl von ca. 300 APHA aufwies, mit den angegebenen Mengen (bezogen auf 100 g Lösung) der jeweiligen Aktivkohle geschüttelt, über 23 Stunden. Die Ergebnisse finden sich in der nachfolgenden Tabelle 1.

15

20

25

30

	Sorbens			Farbzahl
	Art	Typ	Menge in g je 100g Lösung	APHA
<b>Charge I</b>				<b>357</b>
1	Granulat	Aktivkohle	D43/1	1.02
2	Granulat	Aktivkohle	D43/1	2.95
3	Granulat	Aktivkohle	D43/1	4.89
4	Granulat	Aktivkohle	CPG LF 12x40	1.00
5	Granulat	Aktivkohle	CPG LF 12x40	2.96
6	Granulat	Aktivkohle	CPG LF 12x40	4.83
7	Granulat	Aktivkohle	Chemviron CAL	0.98
8	Granulat	Aktivkohle	Chemviron CAL	2.92
9	Granulat	Aktivkohle	Chemviron CAL	4.85
<b>Charge II</b>				<b>311</b>
10	Pulver	Aktivkohle	PAK 1220	5.13
11	Granulat	Aktivkohle	ROW 0,8 supra	5.07
12	Pulver	Aktivkohle	CAL gemahlen	5.19
13	Pulver	Aktivkohle	F 300 gemahlen	5.05
14	Pulver	Aktivkohle	Carbopal PC 250	5.10
15	Pulver	Aktivkohle	Carbopal M3	5.52
16	Granulat	Molsieb	MS 10 A	4.68
17	Granulat	Adsorberharz	XAD 4	5.28
<b>Charge III</b>				<b>402</b>
18	Pulver	Aktivkohle	PAK 1220	1.02
19	Pulver	Aktivkohle	PAK 1220	3.00
20	Pulver	Aktivkohle	PAK 1220	5.00
21	Pulver	Aktivkohle	PAK 1000	1.08
22	Pulver	Aktivkohle	PAK 1000	3.06
23	Pulver	Aktivkohle	PAK 1000	5.07
24	Granulat	Zeolith	DAY	1.05
25	Granulat	Zeolith	DAY	3.06
26	Granulat	Zeolith	DAY	5.02
27	stark saures	Ionentauscherharz	Amberlite 252 RFH	1.01
28	stark saures	Ionentauscherharz	Amberlite 252 RFH	3.05
29	stark saures	Ionentauscherharz	Amberlite 252 RFH	5.11
30	stark saures	Ionentauscherharz	Amberlite 252 RFH	1.02
31	stark saures	Ionentauscherharz	Amberlite 252 RFH	3.05
32	stark saures	Ionentauscherharz	Amberlite 252 RFH	5.18
33	stark basisches	Ionentauscherharz	Ambersep 900 OH	1.00
34	stark basisches	Ionentauscherharz	Ambersep 900 OH	3.02
35	stark basisches	Ionentauscherharz	Ambersep 900 OH	4.99
36	schwach basisch	Ionentauscherharz	Lewatit MP 62 WS	1.05
37	schwach basisch	Ionentauscherharz	Lewatit MP 62 WS	3.01
38	schwach basisch	Ionentauscherharz	Lewatit MP 62 WS	5.15
39	Granulat	Silicagel	Sylobead B127	1.11
40	Granulat	Silicagel	Sylobead B127	3.07
41	Granulat	Silicagel	Sylobead B127	5.00
42	Granulat	Silicagel	Sylobead W127	1.05
43	Granulat	Silicagel	Sylobead W127	3.04
44	Granulat	Silicagel	Sylobead W127	5.01

Beispiel 2

Es wurde die jeweils angegebene Menge 33%iger Quench-Lösung von TEDA in DPG mit der jeweiligen Menge an Adsorbens (Aktivkohle, basische Anionentauscher bzw. Kombination daraus) versetzt und bei 60°C 24 Stunden geschüttelt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 2.

Versuch	Menge TEDA-Lösung/g	Adsorbens	Menge/g	erhaltene APHA-Farbzahl
A	50,529	Ambersep 900 OH	2,551	33,8
B	50,092	PAK 1200	2,598	94,5
C	100,236	Ambersep 900 OH + PAK 1220	2,572/ 2,541	32,5

- Es zeigt sich, dass durch eine Kombination von basischem Anionentauscher mit Aktivkohle eine verbesserte Entfärbung gegenüber der Verwendung eines einzelnen Adsorbens beobachtet wird.

Beispiel 3

Es wurde die jeweils angegebene Menge in 33%iger Quench-Lösung von TEDA in DPG mit einer Farbzahl von 401,7 APHA mit der jeweiligen Menge an Adsorbens (Kombination aus Kornkohle und Anionentauscher) versetzt und bei 60°C 19 Stunden geschüttelt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 5.

Versuch	Menge TEDA-Lösung/g	Adsorbens	Menge/g	erhaltene APHA-Farbzahl
A	100,25	PAK 1200 +Ambersep 900 OH	1,010/ 4,020	47,3
B	100,27	F300 + Ambersep 900 OH	4,059/ 1,054	50,3
C	100,21	CAL + Ambersep 900 OH	1,068/ 4,031	37,9
D	100,12	CPG LF 12 x 40 + Ambersep 900 OH	4,066/ 1,099	46,3
E	100,29	F400 + Ambersep 900 OH	4,008/ 1,018	55,0

Tabelle 3: Farbzahl von TEDA-Lösungen in DPG nach Behandeln mit Kombination von Kornkohlen mit basischen Anionentauschern

- 5 Das Beispiel zeigt, dass man mit dieser Methode Farbzahlen von  $\leq 50$  APHA erreichen kann.

#### Beispiel 4

- 10 Die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 3 beschrieben, es wurde jedoch eine TEDA/DPG-Lösung einer Farbzahl von 843 APHA verwendet. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 4

Versuch	Menge TEDA-Lösung/g	Adsorbens	Menge/g	erhaltene APHA-Farbzahl
A	100,06	PAK 1200 +Ambersep 900 OH	1,003/ 4,032	40,4
B	100,73	F300 + Ambersep 900 OH	4,012/ 1,078	52,9
C	100,58	CAL + Ambersep 900 OH	2,524/ 2,501	36,3
D	100,83	CPG LF 12 x 40 + Ambersep 900 OH	4,033/ 0,993	80,9
E	100,71	F400 + Ambersep 900 OH	4,048/ 1,012	40,9

Tabelle 4: Farbzahl von TEDA-Lösungen in DPG nach Behandeln mit Kombination von Kornkohlen mit basischen Anionentauschern

5

Das Beispiel zeigt, dass man selbst bei kleinen Farbzahlen von 843 APHA Endfarbzahlen von  $\leq$  50 APHA erreichen kann.

#### Beispiel 5

10

Es wurden Quench-Lösungen von TEDA in DPG mit verschiedenen Adsorbentien behandelt und die erhaltenen Lösungen anschließend gelagert. Es zeigt sich, daß durch Behandlung mit Aktivkohle und Anionentauscher ein lagerstabiles Produkt entsteht.

15

Versuch	Adsorbens	Menge Adsorbens/ 100 ml	T/°C	APHA-FZ direkt	APHA-FZ nach Lagerung	APHA-FZ nach Lagerung
A	PAK 1220	5 g	25	69	93 (1 Monat)	104 (2 Monate)
B*	1) PAK 1220 2) Ambersep 900 OH	5 g 5 g	60 60	66 33	31 (1,5 Monate)	
C*	1) Ambersep 900 OH 2) PAK 1220	5 g 5 g	60 60	98 95	103 (1,5 Monate)	
D	PAK 1220 + Ambersep 900 OH	1 g/ 4 g	60	47	49 (1 Monat)	
E	CAL + Ambersep 900 OH	1 g/ 4 g	60	38	40 (1 Monat)	
F	CPG LF 12 x 40 + Ambersep 900 OH	1 g/ 4 g	60	48	49 (1 Monat)	

\* zuerst Adsorbens 1, dann Adsorbens 2 zugegeben

5

Tabelle 5: Einfluss der Lagerzeit auf die APHA-Farbzahl (Lagerung unter Stickstoff,  
dunkel, bei Raumtemperatur)

BASF Aktiengesellschaft

30. Januar 2003  
B02/0318 IB/HN/arw/vo

### Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung von TEDA-Lösungen enthaltend ein Lösungsmittel aus der Gruppe der mehrwertigen Alkohole und Ether von mehrwertigen Alkoholen, umfassend
  - a) Einleiten von gasförmigem TEDA in das Lösungsmittel
  - b) Behandeln der Lösung mit einem oder mehreren geeigneten Adsorbentien.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Adsorbentien ausgesucht sind aus der Gruppe der basischen Anionentauscher und Aktivkohlen.
- 15 3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Adsorbentien ausgewählt sind aus der Gruppe der stark basischen Anionentauscher, Kornkohlen und Pulverkohlen.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der 20 Anionenaustauscher funktionelle Gruppen aufweist, vorzugsweise OH<sup>-</sup>, CL<sup>-</sup> oder SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die 25 Aktivkohle eine spezifische Oberfläche von 100 bis 3000 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise 700 bis 1500 m<sup>2</sup>/g aufweist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß eine 30 Kombination eines stark basischen Anionentauschers und einer Aktivkohle eingesetzt wird, vorzugsweise diese gemeinsam oder in der Reihenfolge 1) Aktivkohle, 2) Anionentauscher mit der TEDA-Lösung in Kontakt gebracht werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel ausgewählt ist aus Ethanol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Glycerin, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol und Trimethylolpropan und Ethern der genannten Alkohole mit einem niederen einwertigen Alkohol,

vorzugsweise Methanol, insbesondere ausgewählt ist aus Ethandiol, 1,2-Butandiol und Dipropyplenglykol.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das  
5 gasförmige TEDA durch Verdampfen von rohem TEDA erhalten wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Adsorbens/die Adsorbentien nach Einsatz regeneriert werden, vorzugsweise mit starken Mineralsäuren oder starken Alkalilaugen.

10 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Adsorbens vorliegt in Form eines Festbettes, Schwebebettes oder Wirbelbettes:

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das  
15 Verfahren kontinuierlich, diskontinuierlich oder semikontinuierlich durchgeführt wird.

BASF Aktiengesellschaft

30. Januar 2003  
B02/0318 IB/HN/arw/vo

**Zusammenfassung**

5

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von TEDA-Lösungen mit einem Lösungsmittel aus der Gruppe der mehrwertigen Alkohole und Ether von mehrwertigen Alkoholen. Das Verfahren umfaßt das Einleiten von gasförmigem TEDA in das Lösungsmittel und anschließendes Behandeln der Lösungen mit einem oder mehreren geeigneten Adsorbentien. Es werden dadurch Lösungen erhalten, die nur geringe Farbzahlen aufweisen und auch bei Lagerung farbzahlstabil sind. Die Lösungen können als solche in den bevorzugten Anwendungen von TEDA, vorzugsweise der Polyurethan-Herstellung eingesetzt werden.